

<報文>ナノインデンテーション法による LaNi₅ スパッタ薄膜の機械的特性の評価

著者	大塚 誠, 徳本 哲朗, 板垣 乙未生
雑誌名	東北大学素材工学研究所彙報 = Bulletin of the Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University
巻	56
号	1/2
ページ	17-24
発行年	2001-03-01
URL	http://hdl.handle.net/10097/34334

ナノインデンテーション法による LaNi₅ スパッタ薄膜の機械的特性の評価

大塚 誠^{*}, 徳本哲朗^{**}, 板垣乙未生^{*}

Measurement of Mechanical Properties for Sputtered LaNi₅ Thin Films Using Nanoindentation

By Makoto OHTSUKA, Tetsurou TOKUMOTO and Kimio ITAGAKI

LaNi₅ intermetallic compound has superior hydrogen-absorption and -desorption properties, and it is well known as a hydrogen storage material. Thin films of hydrogen storage alloy may be used as electrode of rechargeable batteries or fuel cell, a filter for hydrogen purification and various kinds of sensor. LaNi₅ thin films were prepared by a radio frequency magnetron sputtering apparatus with a sputtering power of 50 - 400 W at substrate temperature of 323 - 573 K. Mechanical properties of the films such as hardness and elastic modulus were investigated with respect to the sputtering conditions using nanoindentation in the present study. The difference in the structure gave an effect to the hardness of the films. For the same structure, the films deposited at higher sputtering power and higher substrate temperature showed higher hardness. The crystal orientation gave an effect to the elastic modulus of the films.

(Received October 10, 2000)

Keywords: lanthanum-nickel, hydrogen storage alloy, microstructure, hardness, elastic modulus

1. はじめに

水素吸蔵合金は水素との可逆反応を巧みに利用することにより、水素の貯蔵・輸送装置、水素自動車用燃料タンク、蓄熱装置、ヒートポンプ、水素分離・精製装置、二次電池などの実現が可能であり、エネルギー変換材料として有望視されている¹⁾。その代表である LaNi₅ 合金は、常温で容易に水素を吸収・放出でき、水素吸蔵量、水素吸収・放出速度においても優れた特性を示す。また、水素吸蔵合金を薄膜化することにより、システムの小型・軽量化やコストの軽減が可能となり、形状の自由度を生かして、水素分離・精製膜や水素透過膜電極および各種センサーなどへの応用が考えられている²⁾。

LaNi₅ 薄膜の作製に関しては、すでにいくつかの報告がある。Adachi et al.^{3, 4)}や Sakaguchi et al.⁵⁾はフラッシュ蒸着法により合金粉末から非晶質および結晶質の LaNi₅ 薄膜を作製し、得られた薄膜の水素圧力-組成等温線図 (PCT 曲線) を水晶式質量モニタを利用して測定した。非晶質薄膜は微粉化することなしに水素を吸蔵すること、薄膜の水素吸蔵量は結晶性の増大に伴い増加することを報告している。Sakai et al.⁶⁾は複合ターゲットを用いて高周波スパッタ法により成膜された非晶質および結晶質の LaNi₅ 薄膜の水素吸蔵量を電気化学的手法により評価し、それらの最大水素吸蔵量は、それぞれ約 40 mAh·g⁻¹ (LaNi₅H_{0.7}) および 160 mAh·g⁻¹ (LaNi₅H_{2.6}) であると報告している。Uchida et al.^{7, 8)}はフラッシュ蒸着法により合金粉末から LaNi₅ 薄膜を作製し、得られた薄膜の PCT 曲線を密閉容器内での

水素の圧力変化より測定し、水素吸蔵量は薄膜の熱処理により変化することを報告している。

LaNi₅ 薄膜の水素吸蔵特性は、薄膜の作製方法や作製条件の違いにより変化する。これは、薄膜の水素吸蔵量が薄膜の化学組成や組織だけでなく、構造にも敏感に影響することを示唆している。当研究室ではこれまでに、スパッタ法により高周波電力および基板温度などの成膜条件を変化させて LaNi₅ 薄膜を作製し、得られた薄膜の化学組成、組織、構造および水素吸蔵特性について調査してきた。そこで、成膜条件により化学組成、組織、構造などが変化し、これに伴い薄膜の水素吸蔵特性が著しく変化することを報告している⁹⁾。

これまでの著者らの研究結果をまとめると次のようになる。薄膜のニッケル組成は、高周波電力の増加に伴い単調に減少したが、基板温度には影響されなかった。高周波電力の低い場合、低温では非晶質、高温では繊維状あるいは等軸粒組織を持つ結晶質となり、c 軸が基板面に平行となる結晶配向性 (*hk0*) の結晶配向性を示した。高周波電力の高い場合、すべての基板温度において繊維状組織を持つ結晶質となるが、その結晶配向性は大きく変化した。また、薄膜の格子体積は、高周波電力の増加に伴って増大し、基板温度の増加に伴って減少することがわかった。さらに、薄膜の PCT 曲線には明瞭なプラトーが現れなかった。薄膜の水素吸蔵量は、高周波電力の増加あるいは基板温度の低下に伴い増加したが、バルク合金に比べて少なかった。薄膜の平衡水素圧は、高周波電力の増加あるいは基板温度の低下に伴い減少した。

一方、薄膜を作製し応用する際に実用上重要な性質の一つとして、薄膜の耐久性に深く関係している機械的性質がある。水素吸蔵合金は水素の吸収・放出を繰返した場合、吸収時の急激な体積膨張により微粉化し水素吸蔵特性の低下を引き起こす。LaNi₅ 合金のバルク材では水素の吸収・放出の繰返しによって微粉化してしまうことが問題となっており、バルク材では、ビッカース硬さの小さいものほどその繰返し寿命が長くなることが Sakai et al.¹⁰⁾ によって報告されている。LaNi₅ 薄膜の水素吸蔵特性と繰返し寿命を制御するには、薄膜の成膜条件と機械的性質との関係を知る必要があるが、これらの関係を体系的に明らかにした研究はない。そこで、本研究ではスパッタ法により高周波電力および基板温度を変化させて LaNi₅ 薄膜を作製し、得られた薄膜に対してナノインデンテーション法による押し込み試験を行い、押し込み硬さおよび弾性定数と組織・構造などとの関係について系統的に調査した。

2. 実験方法

2.1 薄膜の作製

LaNi₅ 薄膜は、高周波マグネトロンスパッタ装置 ((株)芝浦製作所製 CFS-4ES) を用いて、La-Ni 合金の粉末焼結体 (三井金属鉱業(株)製) をターゲット材料として作製された。ターゲット材料として化学量論組成である La-83.3 mol%Ni (LaNi₅) 合金を用いた場合、本装置で高周波電力を 50~400 W として成膜された薄膜の化学組成は 85.7~87.1 mol%Ni となり¹¹⁾、化学量論組成の薄膜を得ることができなかった。これは、ランタンとニッケルとのスパッタ率が異なるためと考えられる。そこで、本研究では、化学量論組成よりもニッケル組成の少ない La-77.8 mol%Ni (La₂Ni₇) 合金の粉末焼結体をターゲット材料として用いた。スパッタガスには高純度アルゴン (純度; 99.9995 %以上) を、基板には厚さ 1 mm のホウケイ酸ガラス (松波硝子工業(株)製) を用いた。成膜条件としては、スパッタガス流量を 230 mm³ s⁻¹ (スパッタガス圧: 約 6×10⁻¹ Pa) 一定として、高周波電力 *W_S* を 50~400 W、基板温度 *T_S* を 323~573 K と変化させて、基板上に約 1 μm の膜厚まで行った。

2.2 薄膜の機械的性質の評価

2.2.1 押し込み試験

本研究では LaNi₅ 薄膜の機械的性質の評価として、精密表面材料評価システム (アカシ(株)製 MZT-4) を用いて押し込み試験を行った。本装置では、微小なダイヤモンド圧子を押込みながら変形中の荷重と変位 (押し込み深さ) を精密に測定でき、薄膜の押し込み硬さや弾性定数の測定、圧子の押

し込みに対する薄膜の変形および破壊挙動を情報として得ることができる。ビッカース圧子は対面角 θ が 136° であり、軸心に対する面角度 α が 68° であることから、本装置では同じ面角度の Berkovich 圧子（軸心に対する面角度 $\alpha = 68^\circ$ の三角錐圧子）を使用した。実際には、電磁力によって発生した力が荷重レバーを介して圧子に伝えられ、圧子が試料に押し込まれる。そこで、圧子が試料に接触した点を試験荷重の零点として、設定された試験荷重まで負荷し、圧子が試料に押し込まれる過程を電気容量方式の変位計で計測した。試料に圧子を押し込む荷重は、電磁力方式による荷重発生機構により生じる。そこで、コイルに流す電流を微妙に変化させることにより荷重を制御することができ、試験荷重は 0.098 mN (0.01 gf) から 980 mN (100 gf) まで、多段階に設定できる。本装置の詳細については、他の文献に示している^{12, 13)}。

2.2.2 押し込み硬さおよび弾性定数の評価

硬さは通常、ビッカース硬さやヌーブ硬さなどにより評価される。本研究では、ナノインデンテーション法により得られた荷重－変位曲線から押し込み硬さおよび弾性定数を評価した。

押し込み試験により得られる荷重－変位曲線の模式図を Fig. 1 に示す。薄膜の押し込み試験の場合、圧子の押し込み深さが深すぎる場合には、基板や界面による影響が生じてしまう。一般に、圧子の押し込み深さが $1/10 \sim 1/5$ 以下であれば基板や界面の影響は無視できるとされている^{14, 15)}。

ナノインデンテーション法により得られる押し込み硬さ（ユニバーサル硬さ）は、ビッカース硬さの算出方法を基本とし、負荷した試験荷重と、押し込み深さから求めた圧痕の表面積とから算出する。本研究で用いる押し込み硬さ HUT [68] は、最大試験荷重 F_{\max} [mN] と試験時における最大押し込み深さ h_{\max} [μm] とから次式のように定義される。

$$HUT[68] = K \frac{F_{\max}}{(h_{\max})^2} \quad (1)$$

なお、係数 K は圧子の形状に依存する定数であり、Berkovich 圧子（軸心に対する面角度 68° の三角錐圧子）を用いた場合、 2.972 となる。最大押し込み深さ h_{\max} は、試験時において最大の押し込み深さとなる荷重保持後の押し込み深さを用いた。

また、薄膜の弾性定数は、除荷初期の変形中は圧子の接触面積が一定であること、圧子のまわりの試料表面が平坦であり、盛り上がりや落ち込みがないことなどを仮定することにより導出される。そこで、薄膜の見かけの弾性定数 E_{eff} （以後、単に弾性定数と記す）は、除荷初期の変形が弾性変形であると見なして、荷重－変位曲線の F_{\max} における接線の勾配 S と次式のような関係にある^{16, 17)}。

$$S = \left. \frac{dF}{dh} \right|_{F=F_{\max}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta \sqrt{A} E_{\text{eff}} \quad (2)$$

ここで、 β は圧子の形状に依存する無次元の因子、 A は圧子の接触面積である。 β および A は Berkovich 圧子（軸心に対する面角度 68° の三角錐圧子）を用いた場合、次式で与えられる^{17, 18)}。

$$\beta = 1.034 \quad (3)$$

$$A = 24.5 h_c^2 \quad (4)$$

ここで、 h_c は

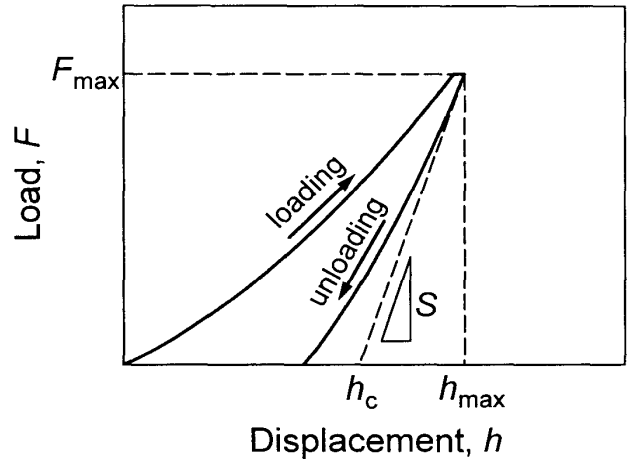


Fig. 1 Schematic diagram of indentation load - displacement data defining key experimental quantities.

$$h_c = h_{\max} - 0.75 \frac{F_{\max}}{S} \quad (5)$$

で定義される塑性変形域の押し込み深さである。

本研究では、押し込み試験を各成膜条件の試料に対して 5 回行い、得られた荷重－変位曲線から薄膜の押し込み硬さや弾性定数について評価した。試験温度は 296 K 一定とし、試験中の温度変化は ± 1 K 以内とした。

3. 結果および考察

3.1 押し込み試験条件の妥当性

最大荷重が大きくなると、押し込み深さが深くなり、得られた結果に基板や界面の影響が現れる可能性がある。逆に最大荷重が小さすぎると、装置の感度が悪くなり、正確な結果が得られなくなる恐れがある。一般に、圧子の押し込み深さが $1/10 \sim 1/5$ 以下であれば基板や界面の影響は無視できるとされている^{14, 15)}。

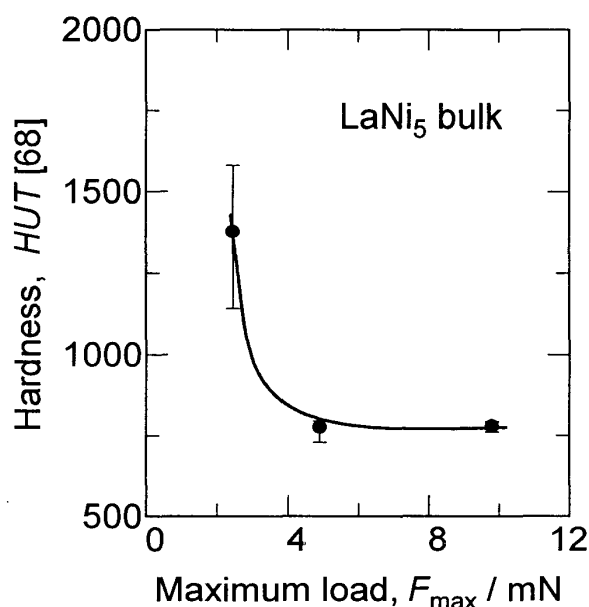


Fig. 2 Hardness of LaNi_5 bulk as a function of a maximum load.

試験時の最大荷重を決定するために、純ランタン（純度 99.9 mass%La, CERAC 社製）と純ニッケル（純度 99.97 mass%Ni, レアメタリック社製）をアーク炉で溶解し 1543 K で 86.4 ks 間の均質化熱処理を施した LaNi_5 合金のバルク材を試料として、最大荷重を 2.5, 4.9, 9.8 mN の 3 通りに変化させて押し込み試験を行った。荷重負荷速度は 0.98 mN/s 一定として、最大荷重で 1 s 間保持した後、荷重除荷速度 0.98 mN/s で除荷した。得られた荷重－変位曲線から押し込み硬さを算出し、最大荷重の影響について評価した。Fig. 2 にその結果を示す。最大荷重が 4.9 mN および 9.8 mN では押し込み硬さはほとんど変化しないが、最大荷重が 2.5 mN では押し込み硬さが大きく上昇した。このことから、以下の押し込み試験では、最大荷重を 4.9 mN とした。実際に LaNi_5 薄膜に対して最大荷重を 4.9 mN とした場合、最大押し込み深さは 100～200 nm 程度となり、膜厚の $1/10 \sim 1/5$ となった。

3.2 荷重－変位曲線

高周波電力および基板温度を変化させて成膜した LaNi_5 薄膜に対して押し込み試験で得られた荷重－変位曲線の代表例を Fig. 3, 4 に示す。基板温度を 323 K 一定とした場合、Fig. 3 に示すように、高周波電力が 50 W と 150 W あるいは 200～400 W では、荷重－変位曲線に大きな相違は見られない、しかし、100 W での荷重－変位曲線は他のものと異なり、最大押し込み深さは 50 W および 150 W と比較して 10～15 nm 程度小さい。また、150 W と 200 W では、荷重－変位曲線は大きく異なり、最大押し込み深さは 150 W の方が 20 nm 程度大きいことがわかる。一方、高周波電力を 200 W 一定とした場合、Fig. 4 に示すように、323～423 K では、最大押し込み深さは基板温度の上昇に伴い 15 nm 程度増大し、423～573 K では、最大押し込み深さは基板温度の上昇に伴い次第に減少し、除荷曲線の傾きも異なることがわかる。

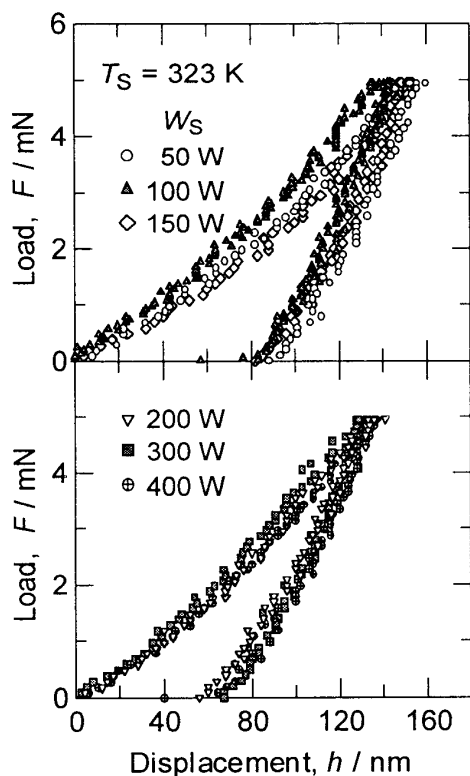


Fig. 3 Load - displacement curves for the films deposited at various sputtering powers (323 K).

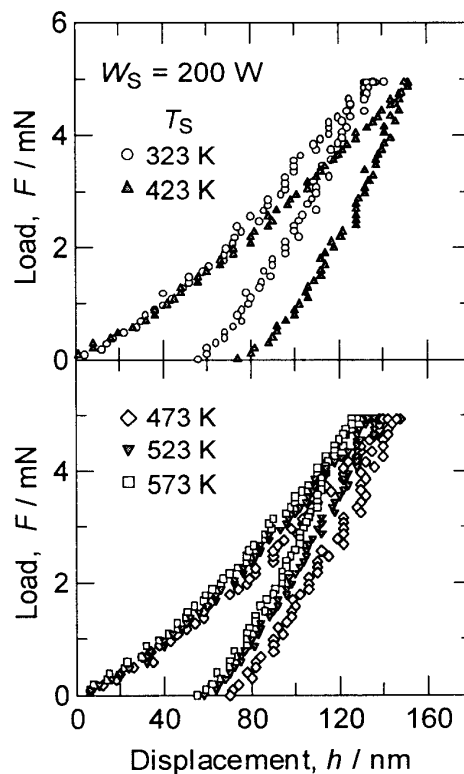


Fig. 4 Load - displacement curves for the films deposited at various substrate temperatures (200 W).

得られた荷重-変位曲線には、本研究の全ての範囲で、その形状に大きな相違は見られなかった。得られた荷重-変位曲線から、式 (1), (2)を用いて薄膜の押し込み硬さおよび弾性定数を算出した。

3.3 薄膜の押し込み硬さ

基板温度を一定とし高周波電力を変化させて成膜した薄膜について押し込み試験を行い、得られた荷重-変位曲線から式 (1)より算出した押し込み硬さの一例を Fig. 5, 6 に示す。基板温度を 323 K 一定とした場合、Fig. 5 に示すように、薄膜の押し込み硬さは 200 W 以下では概ね 650 程度の値を示しているのに対し、それ以上では 800 程度の値を示しており、両者の間には大きな相違が存在する。基板温度が 323 K の場合、200 W を境に薄膜は非晶質から微細粒組織（結晶質）へと変化している⁹⁾。そこで、薄膜の押し込み硬さに見られる大きな相違は、組織の変化によるものであると考えられる。また、微細粒組織となる領域では、高周波電力の増加に伴い硬さが減少する傾向がある。これは、高周波電力の増加に伴い、結晶粒が粗大化するためと考えられる。基板温度を 473 K 一定とした場合、全ての高周波電力で組織は繊維状組織になる。Fig. 6 に示すように、薄膜の押し込み硬さは 50~100 W において高周波電力の増大に伴い減少する。これは、高周波電力の低い 50 W では、スパッタ粒子のエネルギーが低く、基板面上での原子の拡散が十分でなく、100 W に比べて結晶粒径が小さくなるためと推察される。さらに、150 W 以上では高周波電力の増大に伴い押し込み硬さは単調に上昇する。これは、ピーニング効果によって薄膜の内部応力が増大するためと考えられる。

次に、高周波電力を一定とし基板温度を変化させて成膜した薄膜について押し込み試験を行い、得られた荷重-変位曲線から算出した押し込み硬さの一例を Fig. 7 に示す。高周波電力を 200 W 一定とした場合、基板温度が 323 K の時は微細粒組織、それ以上では繊維状組織となる⁹⁾。Fig. 7 に示すように、微細粒組織から繊維状組織への組織変化に対応して押し込み硬さは減少する。これは組織の変化およびそれに伴う結晶粒径の変化によるものと考えられる。また、繊維状組織の領域では基板温度

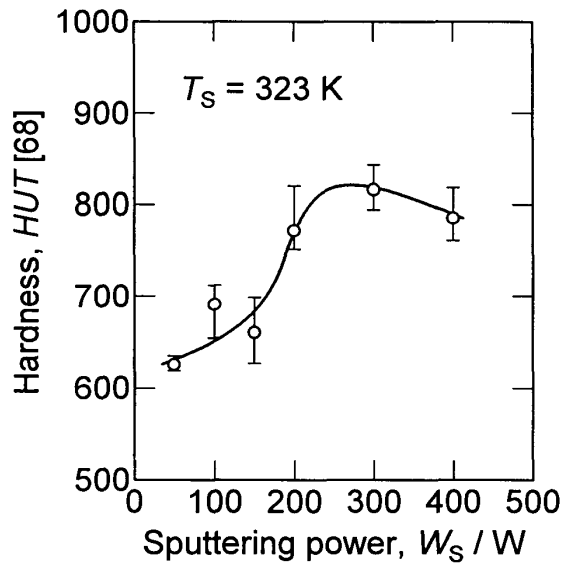


Fig. 5 Hardness of the films deposited at 323 K as a function of the sputtering power.

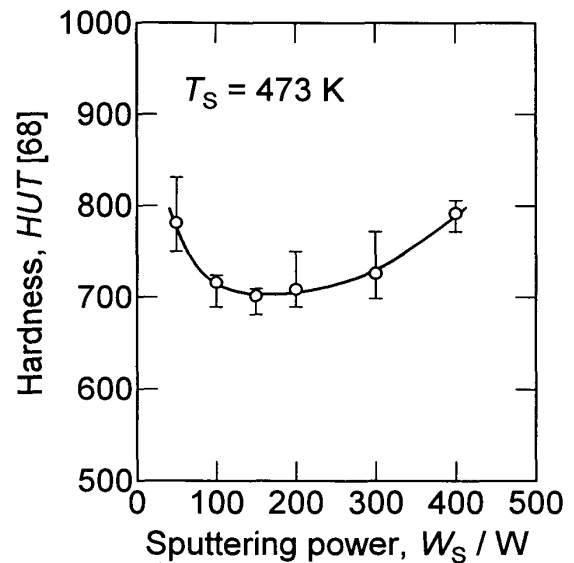


Fig. 6 Hardness of the films deposited at 473 K as a function of the sputtering power.

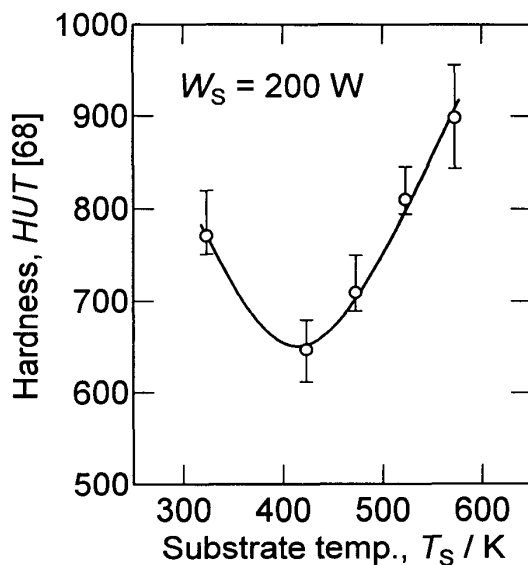


Fig. 7 Hardness of the films deposited at 200 W as a function of the substrate temperature.

の上昇に伴い、押し込み硬さの上昇が見られる。これは、基板温度の上昇に伴い、基板と薄膜の熱膨張係数の差によって熱応力が導入され、内部応力が上昇したためと考えられる。

以上の結果から、 LaNi_5 薄膜の押し込み硬さは組織により大きく変化することがわかった。微細粒組織から繊維状組織に変化した場合、結晶粒径の増加に起因して押し込み硬さは減少した。繊維状組織の領域では、基板温度の上昇に伴う熱応力に起因して押し込み硬さは上昇した。繊維状組織の領域では、基板温度が低い場合には高周波電力の増加に伴い、ピーニング効果による薄膜の内部応力が増加することに起因して押し込み硬さの上昇が見られた。そこで、組織が非晶質の領域および微細粒組織から繊維状組織に変化した直後の領域に押し込み硬さが最小値をとる領域の存在することがわかった。

水素吸蔵特性と硬さとの関連について、Sakai et al.¹⁰⁾ は、 $\text{LaNi}_{4.5}\text{M}_{0.5}$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Al}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Cu}, \text{Mn}$) バルク合金についてビッカース硬さと水素吸収・放出の繰返し寿命の関係について調査しており、ビッカース硬さの値が小さいものほど繰返し寿命は長くなると報告している。

3.4 薄膜の弾性定数

基板温度を一定とし、高周波電力を変化させて成膜した薄膜について押し込み試験を行い、得られた荷重-変位曲線から式 (2) より算出した弾性定数の一例を Fig. 8 に示す。基板温度を 323 K 一定とした場合、Fig. 8 に示すように、押し込み硬さの場合と比較して、組織の変化に伴う弾性定数の相違は明確に現れていない。これは、非晶質の弾性定数と微細粒組織（結晶質）の弾性定数との間に大きな

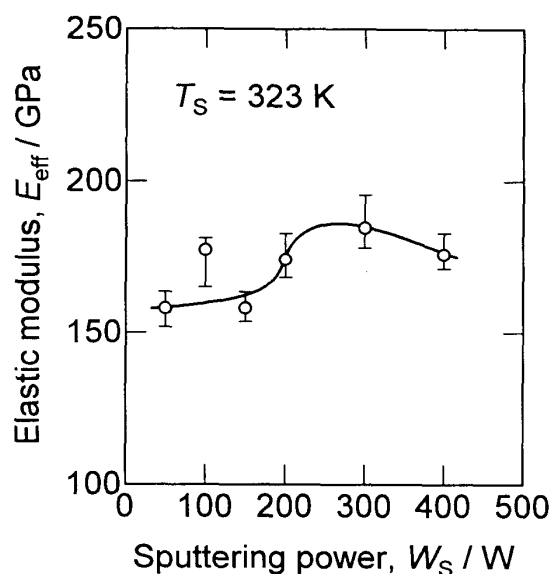


Fig. 8 Elastic modulus of the films deposited at 323 K as a function of the sputtering power.

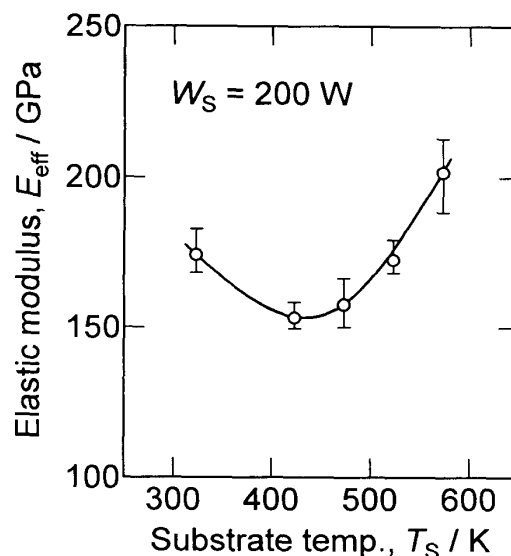


Fig. 9 Elastic modulus of the films deposited at 200 W as a function of the substrate temperature.

差がないことを意味している。

次に、高周波電力を一定とし、基板温度を変化させて成膜した薄膜について押し込み試験を行い、得られた荷重－変位曲線から算出した弾性定数の一例を Fig. 9 に示す。高周波電力を 200 W 一定とした場合、高周波電力を 200 W 一定とした場合、基板温度が 323 K の時は微細粒組織、それ以上では繊維状組織となり、423 K を境に $(hk0)$ の結晶配向性（c 軸が基板と平行）が弱くなる。Fig. 9 に示すように、423 K で弾性定数が減少している。これは $(hk0)$ の結晶配向性が弱くなったことに伴い、弾性定数における異方性の効果により、弾性定数が減少したためと推察される。また、繊維状組織の領域では基板温度の上昇に伴い、弾性定数は単調に増加している。薄膜の格子体積は基板温度の上昇に伴い減少し、バルク材の値に近づいている⁹⁾。よって、423 K 以上での基板温度の上昇に伴う弾性定数の上昇は、薄膜の格子体積が減少したことで結晶格子の密度が増大したためと推察される。

以上の結果から、薄膜の弾性定数には非晶質と微細粒組織（結晶質）で大きな相違は認められず、組織の変化による影響は少ないことがわかった。また、弾性定数は結晶配向性に大きく影響され、 $(hk0)$ の結晶配向性（c 軸が基板と平行）が崩れることに起因してその値は減少することがわかった。高周波電力を一定とした場合、基板温度の上昇に伴い、格子体積の減少に起因して弾性定数は上昇した。弾性定数も押し込み硬さと類似した傾向を示しており、高周波電力 150 W、基板温度 423 K で成膜した薄膜で弾性定数は最小値を示した。

4. まとめ

高周波マグネトロンスパッタリング装置により成膜条件（高周波電力および基板温度）を変化させてガラス基板上に厚さ約 $1\mu\text{m}$ の LaNi_5 薄膜を作製し、得られた薄膜の機械的性質をナノインデンテーション法で調べた結果、以下のことがわかった。

- (1) 薄膜の押し込み硬さは、組織に大きく依存する。微細粒組織から繊維状組織に変化した場合、結晶粒径の増加に起因して押し込み硬さは減少する。
- (2) 繊維状組織の領域では、基板温度が低い場合には高周波電力の増加に伴い、ピーニング効果による内部応力が増加することに起因して押し込み硬さは上昇する。また、基板温度の上昇に伴い、熱応力に起因して押し込み硬さは上昇する。

- (3) 本研究で得られた薄膜において, 押し込み硬さが最低となるのは, 組織が非晶質の領域と微細粒組織から繊維状組織に変化した直後の領域で成膜したものであった.
- (4) 薄膜の弾性定数には, 非晶質と微細粒組織 (結晶質) で大きな相違は見られない.
- (5) 薄膜の弾性定数は, 結晶配向性に大きく依存する. ($hk0$) の結晶配向性 (c 軸が基板と平行) を持つ薄膜では, 比較的高い弾性定数を示す.
- (6) 結晶配向性が同じ場合, 薄膜の弾性定数は基板温度の上昇に伴う格子体積の減少に起因して上昇する.
- (7) 本研究で得られた薄膜において, 弾性定数が最低となるのは, 高周波電力 150W および基板温度 423K で成膜したものであった.

5. 今後の課題

薄膜を作製し応用する際に実用上重要な性質の一つは, 薄膜の耐久性に深く関係している機械的性質である. 水素吸蔵合金は水素の吸収・放出を繰返すと, 吸収時の急激な体積膨張により微粉化し水素吸蔵特性の低下を引き起こす. そこで, 高強度の合金薄膜の製造条件を最適化するために, 作製条件を変化させて成膜された LaNi_5 薄膜の機械的性質を詳細に調査し, 薄膜の組成, 組織, 構造および水素吸蔵特性との関係, ならびに水素の吸収・放出時における薄膜の組織変化と破壊特性との関係などを系統的に明らかにすることが必要である.

また, 本研究で作製された LaNi_5 薄膜はバルク合金よりも c 軸が伸びており⁹⁾, 水素吸蔵特性の向上の可能性が示唆される. 本研究では基板としてホウケイ酸ガラスを使用した¹⁹⁾が, LaNi_5 薄膜はガラス基板との密着性が非常に悪いとの報告があり¹⁹⁾, 変形の容易な金属 (例えば, ニッケル) やポリマーを基板材料として用いて薄膜を作製する必要がある. そこで, ニッケル基板などについても同様の研究を行い, 機械的特性を評価し, 実際の水素吸蔵特性との関連を調査し, 薄膜の特性と耐久性について検討することが望まれる. 今後の研究に期待する.

文 献

- 1) 大角泰章:「新版 水素吸蔵合金 - その物性と応用 -」, (1999), アグネ技術センター
- 2) 大塚 誠, 板垣乙未生: 東北大学素材工学研究所彙報, **50** (1994), 85.
- 3) Adachi, G.; Miki, K.; Shiokawa, J.: *J. Less-Common Met.*, **81** (1981), 345.
- 4) Adachi, G.; Miki, Nagai, H.; K.; Shiokawa, J.: *J. Less-Common Met.*, **88** (1982), 213.
- 5) Sakaguchi, H.; Seri, H.; Adachi, G.: *J. Phys. Chem.*, **94** (1990), 5313.
- 6) Sakai, T.; Ishikawa, H.; Miyamura, H.; Kuriyama, N.: *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991), 908.
- 7) Uchida, H.; Ebisawa, T.; Hashimoto, H.; Tsuzuki, S.: *Z. Phys. Chem. N. F.*, **164** (1989), 1313.
- 8) Uchida, H.; Kojima, T.; Hashimoto, H.; Denda, A.: *J. Less-Common Met.*, **172-174** (1991), 799.
- 9) Ohtsuka, M.; Harada, K.; Matsumoto, T.; Itagaki, K.: "Value-Addition Metallurgy", Ed. by W. D. Cho and H. Y. Sohn, (1998), 167, TMS
- 10) Sakai, T.; Oguro, K.; Miyamura, H.; Kuriyama, N.; Kato, A.; Ishikawa, H.: *J. Less-Common Met.*, **161** (1990), 193.
- 11) 原田健太郎: 東北大学修士学位論文, (1995)
- 12) 大塚 誠, 松本 徹, 徳本哲朗: 東北大学素材工学研究所彙報, **53** (1997), 85.
- 13) 林 浩孝: 金属, **69** (1999), 139.
- 14) Doerner, M. F.; Gradner, D. S.; Nix, W. D.: *J. Mater. Res.*, **1** (1986), 845.
- 15) Bhattacharya, A. K.; Nix, W. D.: *Int. J. Solids Struct.*, **24** (1988), 1278.
- 16) Pharr, G. M.; Oliver, W. C.; Brotzen, F. R.: *J. Mater. Res.*, **7** (1992), 613.
- 17) Oliver, W. C.; Pharr, G. M.: *J. Mater. Res.*, **7** (1992), 1564.
- 18) King, R. B.: *Int. J. Solids Struct.*, **23** (1987), 1657.
- 19) Sakaguchi, H.; Taniguchi, N.; Seri, H.; Shiokawa, J.; Adachi, G.: *J. Appl. Phys.*, **64** (1988), 888.